

(DE 3306528)
(JUL 1984)WO 8402727
JUL 1984NISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ³ : D21H 3/78, 5/18 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 02727 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Juli 1984 (19.07.84) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE83/00227 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Dezember 1983 (30.12.83) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 32 48 667.7 P 33 06 528.4 (32) Prioritätsdaten: 30. Dezember 1982 (30.12.82) 24. Februar 1983 (24.02.83) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: LÜCHTRATH, Bern [DE/ DE]; Ebertsklinge 22, D-8700 Würzburg (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WEIGL, Josef [DE/ DE]; Bauseweinallee 86, D-8000 München 60 (DE). ZEUNER, Manfred [DE/DE]; Angerstrasse 3, D-839 Passau (DE). (74) Anwalt: PÄTZOLD, Herbert; Mühlthaler Strasse 102, D-8000 München 71 (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, FI, JP, NO, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: PAPER OR CARBOARD MATERIAL | | | |
| (54) Bezeichnung: PAPIER, KARTON- ODER PAPPENARTIGER WERKSTOFF | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>Paper or cardboard material fabricated from a suspension of aqueous materials containing fibers incorporates, as a filler, calcium hydrosilicate having a high residual moisture content, said calcium hydrosilicate being preferably used in the form of acicular crystals and having a xonotlitic structure and fabricated according to a hydrothermal process with various hydration steps. The calcium hydrosilicate has the particularity of binding the hydrogen bridges. It binds to reinforce the rigidity of the sheet material texture appropriately at the hydrogen bridges between the fibers and also enables the bond of the hydrogen bridges between each other. It is also possible to use exclusively or substantially inorganic fibers to obtain non-flammable or hardly flammable papers and cardboards. To this effect, a synthetic fiber of magnesium and aluminium silicate is used in combination with glass fibers. The inorganic fibers are activated at least partially and are superficially coated by means of organic polyelectrolites to treat them and form bonds of hydrogen bridges.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| <p>Ein papier-, karton- oder pappenartiger Werkstoff, hergestellt aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlämmung, weist als Füllstoff ein Calciumhydrosilikat mit hoher Restfeuchtigkeit auf, das vorzugsweise nadelförmig kristallisiert verwendet wird, Xonotlit- Struktur aufweist und im Hydrothermalprozess mit verschiedenen Hydratisationsstufen hergestellt ist. Das Calciumhydrosilikat besitzt die besondere Fähigkeit Wasserstoffbrücken zu binden. Es lässt sich damit zur Unterstützung der Gefügefestigkeit des blattförmigen Werkstoffes vorteilhafterweise in die Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern einbinden und vermag auch unter sich Wasserstoffbrücken zu binden. Dabei können auch ausschliesslich oder überwiegend anorganische Fasern verwendet werden, um nicht brennbare oder schwer entflammbare Papiere, Kartons und Pappen zu erhalten. Vorzugsweise wird dann eine synthetische Magnesium-Aluminiumsilikatfaser in Kombination mit Glasfasern verwendet. Die anorganischen Fasern sind mittels organischer Polyelektrolyte wenigstens stellenweise oberflächlich gecoatet und aktiviert, um sie zu Wasserstoffbrückenbindungen zu betätigen.</p> | | | |

1

5

10

15

20

25

30

35

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | |
|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | KR | Republik Korea |
| AU | Australien | LI | Liechtenstein |
| BE | Belgien | LK | Sri Lanka |
| BG | Bulgarien | LU | Luxemburg |
| BR | Brasilien | MC | Monaco |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | MG | Madagaskar |
| CG | Kongo | MR | Mauritanien |
| CH | Schweiz | MW | Malawi |
| CM | Kamerun | NL | Niederlande |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik | NO | Norwegen |
| DK | Dänemark | RO | Rumänien |
| FI | Finnland | SD | Sudan |
| FR | Frankreich | SE | Schweden |
| GA | Gabun | SN | Senegal |
| GB | Vereinigtes Königreich | SU | Soviet Union |
| HU | Ungarn | TD | Tschad |
| JP | Japan | TG | Togo |
| KP | Demokratische Volksrepublik Korea | US | Vereinigte Staaten von Amerika |

1

5

Papier-, karton- oder pappenartiger Werkstoff

10

Die Erfindung betrifft einen papier-, karton- oder pappenartigen Werkstoff hergestellt durch Blattbildung aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlammung und Entwässerung der Stoffaufschlammung auf einem Sieb mit anschließender Trocknung, wobei die Gefügefestigkeit eines Blattes abhängig ist von Wasserstoffbrücken, die sich bei der Entwässerung zwischen den einzelnen Fasern bilden.

15

Die Bedeutung von anorganischen Füllstoffen im Hinblick auf bestimmte Papier-, Karton- und Pappenqualitäten, wie z.B. Weißgrad, Glätte, Opazität und Bedruckbarkeit sind bekannt.

20

25

Die Gefügefestigkeit von papier-, karton- oder pappenartigen Werkstoffen ist bekanntlich abhängig von der Anzahl der Wasserstoffbrücken zwischen den faserartigen Trägermaterialien des Werkstoffes, die sich beim Entwässern der Stoffaufschlammung bilden. Dabei verringert sich allerdings die Gefügefestigkeit des Werkstoffes mit steigendem Füllstoffgehalt, da die herkömmlichen anorganischen Füllstoffe die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern blockieren oder behindern.

30

35

Bei herkömmlichen, leicht brennbaren papier-, karton- und pappenartigen Werkstoffen mit Cellulosefasern als Trägermaterial bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxyl-Gruppen an den Oberflächen der Cellulosefasern aus. Zwischen anorganischen Fasern bilden sich dagegen keine Wasserstoffbrücken aus. Es sind daher Festigkeits- und/

1 oder Vernetzungshilfsmittel (organische Polyelektrolyte)
 notwendig, die sich wenigstens stellweise adsorptiv an den
 anorganischen Faseroberflächen anlagern, um dadurch
 5 gecoatete, aktivierte Faserstellen zu bilden, zwischen
 denen sich bei der Entwässerung der Stoffaufschlammung zur
 Bindung der anorganischen Fasern, vergleichbar wie bei den
 Cellulosefasern, Wasserstoffbrücken ausbilden.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen papier-, karton- oder
 10 pappenartigen Werkstoff anzugeben, dessen Qualität durch
 einen Füllstoff einstellbar ist, der aufgrund seiner be-
 sonderen Eigenschaften die Gefügefestigkeit des blatt-
 förmigen Werkstoffes weder blockiert noch behindert,
 sondern im Gegenteil zu den bekannten Füllstoffen die
 15 Gefügefestigkeit unterstützt oder positiv beeinflusst.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als
 Füllstoff mit Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit,
 kristallines Calciumsilikat verschiedener Hydratisations-
 20 stufen vorgesehen ist, das zur Unterstützung der Gefüge-
 festigkeit des Blattes in die Wasserstoffbrücken zwischen
 den Fasern eingebunden ist.

Vorteilhafte Ausführungen ergeben sich aus den Merkmalen
 25 der Unteransprüche.

Der erfindungsgemäße Füllstoff weist damit eine besondere
 Affinität zu organischen Fasern und zu gecoateten,
 aktivierten anorganischen Fasern mit Wasserstoffbrücken-
 30 bindungsfähigkeit auf und unterscheidet sich damit
 wesentlich von herkömmlichen Füllstoffen, wie z.B. Talkum,
 Kaolin, Gips, Schwerspat, Kreide, Magnesit, Dolomit,
 Titanweiß, Zinkspat und Zinkweiß.

35 Besonders vorteilhaft ist es, wenn ein nadelförmig kristal-
 lisiertes Calciumhydrosilikat verwendet wird, das Xonotlit-

- 1 Struktur besitzt. Solche Calciumhydrosilikate lassen
sich vorteilhafterweise synthetisch im Hydrothermalprozeß
hergestellten und besitzen im wesentlichen die Formel
 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}_6 [(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.
- 5 So läßt sich Calciumhydrosilikat bekanntlich durch eine
Direkt-Synthese aus Kalk und Kieselsäure unter bestimmten
Mineralisationsbedingungen durch Fällungsprozesse oder
aus Kalk und Quarzsand mit Wasser unter Druck bei hohen
Temperaturen herstellen, wobei die Mengenverhältnisse
10 gemäß dem gewünschten Endprodukt variiert werden können
und dabei auch verschiedene Hydratisationsstufen erzielt
werden können, um Restfeuchtigkeiten von 2 bis etwa 50 Gew.-%
sicherstellen zu können. Unterschiedliche Restfeuchtig-
keiten der kristallinen synthetischen Calciumhydrosilikate-
15 werden bei der Herstellung durch verschiedene Hydratisations-
stufen erhalten.

- Überraschenderweise zeigte es sich, daß ein Xonotlit mit
einer minimalen Restfeuchte etwa entsprechend der Formel
20 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ keine Wasser-
stoffbrückenbindungsfähigkeit besitzt. Das hängt wahr-
scheinlich damit zusammen, daß an der Oberfläche der
Xonotlit-Kristalle weitgehend Siloxangruppen und nur ver-
einzelte Silanolgruppen vorhanden sind. Je höher der
25 Wassergehalt des synthetischen Xonotlits ist um so größer
ist jedoch der Anteil der Silanolgruppen, die sich an den
Xonotlit-Kristalloberflächen ausbilden können und die be-
fähigt sind, Wasserstoffbrücken zu binden.
- 30 Erfinderseits wurde also besonders erkannt, daß solche
synthetischen kristallinen Calciumsilikate verschiedener
Hydratisationsstufen bevorzugt als Füllstoffe mit Wasser-
stoffbrückenbindungsfähigkeit im aufgabengemäßen Sinne
verwendbar sind, die eine relativ hohe Restfeuchtigkeit
35 vorzugsweise von 2 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% H_2O vorzugs-
weise um 40 bis 50 Gew.-% H_2O besitzen.

- 1 Xonotlitische Calciumhydrosilikate besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und enthalten weniger als 1% an freier kristalliner Kieselsäure.
- 5 Auch unter definierten Trocknungsbedingungen lassen sich kristalline Calciumhydrosilikate mit Restfeuchten von 2 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% einstellen. Mittels Differentialthermoanalyse und Differentialthermogravimetrie zeigen sich Veränderungen bei xonotlitischen Calciumhydrosilikat im
- 10 Temperaturbereich oberhalb 500°C, die durch Umwandlung von einer Xonotlit-Struktur zur Wollastonit-Struktur erklärt werden können.
- Synthetische, kristalline Calciumhydrosilikate mit hohen
- 15 Restfeuchtigkeiten besitzen kurze Alterungsfähigkeit bei Zutritt von Luft. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sich durch Zutritt von CO₂ aus der Luft an den Oberflächen der wasserreichen Calciumhydrosilikate
- Karbonate bilden, die die Wasserstoffbrückenbindungs-
- 20 fähigkeit vereiteln, also wahrscheinlich die vorhandenen Silanolgruppen blockieren. Es zeigte sich, daß ein Xonotlit mit einer Restfeuchte von etwa 42 % H₂O seine guten Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit bei einer Lagerzeit von 1 Woche wesentlich eingebüßt hatte. Außer der ober-
- 25 flächlichen Karbonatisierung kann das auch damit zusammenhängen, daß bei einer längeren Lagerung von synthetischen kristallinem Calciumhydrosilikat mit hohem Wassergehalt, Wasser abgeschieden wird. Wichtig ist dabei, daß es sich um originäre Wassergehalte handelt. Xonotlit mit niedrigen
- 30 Wassergehalten, der keine Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit besitzt, erhält diese nicht dadurch, daß man ihn in einer wässrigen Trübe ansetzt und dort längere Zeit rührt.
- 35 Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Füllstoffes kommen auch dann wirksam zur Geltung, wenn die

- 1 Fasern wenigstens teilweise aus synthetischen, im Hydrothermalprozeß hergestellten Magnesium-Aluminiumsilikatfasern bestehen. Solche Silikatfasern können im Mittel aus 45% SiO_2 , 20% CaO , 15% MgO , 12% Al_2O_3 , 3% NaO , 5% Fe bestehen und können eine Länge von 1 bis 5 mm bei einem mittleren Durchmesser von 3 bis $5\mu\text{m}$ aufweisen. Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Silikatfasern ist in der DE-OS 28 29 692 offenbart.
- 5
- 10 Die anorganischen Fasern können mit Vorteil auch Glasfasern enthalten. Dabei können die Glasfasern eine Länge von 3 bis 12 mm und einen mittleren Durchmesser von 10 bis $14\mu\text{m}$ aufweisen. Vorzugsweise weisen die Glasfasern eine größere Länge auf als die im Hydrothermalprozeß hergestellten
- 15 Magnesium-Aluminiumsilikatfasern.

- Damit die anorganischen Fasern in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu binden, werden sie durch Zugabe von Festigkeits- und/oder Vernetzungshilfsmittel in Form von
- 20 organischen Polyelektrolyten wenigstens stellenweise gecoatet und aktiviert.

- Nach der Erfindung lassen sich damit vor allem auch nicht brennbare oder schwer entflammbare Papiere, Kartons und
- 25 Pappen angeben bzw. herstellen, die ausschließlich oder überwiegend aus anorganischen Fasern und wenigstens einem anorganischen Füllstoff bestehen, der eine auffällige Affinität zu den aktivierten, gecoateten anorganischen Fasern aufweist und sich dabei - Dank seiner Fähigkeit,
- 30 Wasserstoffbrücken zu binden - vorteilhafterweise in die Wasserstoffbrücken zwischen den aktivierten, anorganischen Fasern einbinden läßt und auch unter sich Wasserstoffbrücken bindet, um dadurch die Gefügefestigkeit zwischen den Fasern, den Fasern und den Füllstoffen und zwischen den Füllstoffen
- 35 zu unterstützen oder wenigstens positiv zu beeinflussen.

1 Nach der deutschen Industrienorm DIN 4102 "Brandverhalten
von Baustoffen und Bauteilen", Ausgabe September 1977,
sind Feuerwiderstandsklassen F30, F60 und F90 für Bau-
stoffe der Klasse A1 und A2 definiert. Die Erfindung um-
5 faßt damit vor allem auch nicht brennbare oder schwer
entflammbare Papiere, Kartons und Pappen, die wenigstens
die F30-Bedingung für Baustoffe der Klasse A1 und A2 er-
füllen. Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Papiere,
Kartons und Pappen falz- und rillfähig ausbilden, so daß
10 sie zur Herstellung von brandsicheren Verpackungen, wie
Kartons und Schachteln, geeignet sind. Die Werkstoffe
lassen sich mit jedem bekannten Verfahren bedrucken.
Durch entsprechende Oberflächenbehandlung sind den er-
findungsgemäßen Papieren, Kartons und Pappen hinsichtlich
15 ihrer Verwendbarkeit vor allem auf dem Bausektor, ein-
schließlich dem Studio- und Ausstellungsbau sowie für
Displays praktisch keine Grenzen gesetzt. Dabei können
die erfindungsgemäßen Papiere, Kartons und Pappen aus
anorganischen Fasern oder überwiegend aus solchen Fasern
20 vorteilhafterweise asbestfaserfrei sein.

Dank der hohen Restfeuchtigkeitsgehalte der erfindungsgemäß
in nicht brennbaren oder schwer entflammbaren Papieren,
Kartons und Pappen verwendeten Calciumhydrosilikat-Füll-
25 stoffe besitzen derartige Papier- oder Pappenwerkstoffe
vorteilhafterweise eine überraschend hohe Wärmedämmfähig-
keit, wenn sie - wie z.B. bei Bränden extrem hohen
Temperaturen ausgesetzt werden. Das hängt wahrscheinlich
damit zusammen, daß die erfindungsgemäßen Füllstoffe so
30 lange eine hohe Wärmedämmfähigkeit besitzen, bis sie unter
der Einwirkung hoher Temperaturen ihr gebundenes Wasser
abgegeben haben und sich dabei wahrscheinlich mehr oder
weniger von einer Xonotlit-Struktur in eine Wollastonit-
Struktur umgewandelt haben.

en

- 1 Erfindungsgemäß lassen sich besonders gute Ergebnisse erzielen, wenn das kristallisierte Calciumhydroasilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 10:1 bis 200:1 aufweist, wenn das kristallisierte Calciumhydroasilikat außerdem Xonotlit-Struktur besitzt oder ein hydratisierter Wollastonit ist. Der nadelförmig kristallisierte Xonotlit oder bandförmig kristallisiertes Calciumhydroasilikat besitzt vorteilhafterweise auch ein Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 und weist Breitenabmessungen unter 1µm auf.

10

15

20

25

30

35

mäßig

er

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Papier, karton- oder pappenartiger Werkstoff, hergestellt durch Blattbildung aus einer wässrigen faserhaltigen Stoffaufschlammung und Entwässerung der Stoffaufschlammung auf einem Sieb mit anschließender Trocknung, wobei die Gefügefestigkeit eines Blattes abhängig ist von Wasserstoffbrücken, die sich bei der Entwässerung zwischen den einzelnen Fasern bilden, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoff mit Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit kristallines Calciumsilikat verschiedener Hydratisationsstufen vorgesehen ist, das zur Unterstützung der Gefügefestigkeit des Blattes in die Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern eingebunden ist.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat ein hohes Längen-/Breitenverhältnis sowie eine Breitenabmessung unter 1 µm besitzt.

3. Werkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 10:1 bis 200:1 aufweist.

4. Werkstoff nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kristallisierte Calciumhydrosilikat Xonotlit-Struktur besitzt.

5. Werkstoff nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydrosilikat ein hydratisierter Wollastonit ist.

- 1 6. Werkstoff nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nadelförmig kristallisierte Xonotlit oder bandförmig kristallisiertes Calciumhydrosilikat ein Längen-/Breitenverhältnis von 100:1 bis 50:1 und Breiten-
- 5 abmessungen unter $1\mu\text{m}$ aufweist.
7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumhydrosilikat synthetisch im Hydrothermalprozeß hergestellt ist und im wesentlichen die
- 10 Formel $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}_6 [(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wobei die Restfeuchtigkeit 2 bis etwa 50 Gew.-% H_2O vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% H_2O beträgt.
8. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 die Fasern wenigstens teilweise aus synthetischen, im Hydrothermalprozeß hergestellten Magnesium-Aluminium-silikatfasern bestehen.
9. Werkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die Magnesium-Aluminiumsilikatfasern im Mittel etwa aus 45% SiO_2 , 20% CaO , 15 MgO , 12% Al_2O_3 , 3% NaO und 5% Fe bestehen.
10. Werkstoff nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
- 25 daß die Magnesium-Aluminiumsilikatfasern eine Länge von 1 bis 5 mm bei einem mittleren Durchmesser von 3 bis $5\mu\text{m}$ aufweist.
11. Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
- 30 ein Anteil der anorganischen Fasern aus Glasfasern besteht.
12. Werkstoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasfasern eine Länge von 3 bis 12 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm und einen mittleren Durchmesser von 10 bis $14\mu\text{m}$, vorzugsweise 12 bis $13\mu\text{m}$ aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE83/00227

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ¹

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
Int.Cl.³: D21H 3/78; D21H 5/18

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁴

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl.³

C09C; D21H

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴

| Category ⁶ | Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No. ¹⁸ |
|-----------------------|---|-------------------------------------|
| X | DE, A, 2162920 (HEBEL GASBETONWERK), 28 June 1973, see claims 1,2; page 6, first paragraph --- | 1-10 |
| X | DE, A, 2256886 (HEBEL GASBETONWERK), 12 June 1974; see claim 1; page 8, last paragraph page 9, first paragraph --- | 1-10 |
| X | GB, A, 1385810 (REIMBOLD & STRICK), 26 February 1975, see the whole document --- | 1-7 |
| X | EP, A, 0002468 (INTONG), 27 June 1979, see claims 1-21, 24; page 12 --- | 1-7 |
| X | GB, A, 1585490 (TURNER & NEWELL), 4 March 1981, see the whole document --- | 1-3 |
| X | DE, A, 2829692 (ADVANCED MINERAL RESEARCH), 18 January 1979, see the whole document (Cited in the application) --- | 1-3,8-10 |
| P,X | FR, A, 2516529 (F. CLEMENTI et al.), 20 May 1983, see claims 1,12; example 1; page 10 --- | 1 |

⁶ Special categories of cited documents: ¹⁵

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Δ" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search ⁹

6 March 1984 (06.03.84)

Date of Mailing of this International Search Report ⁹

23 March 1984 (23.03.84)

International Searching Authority ¹

European Patent Office

Signature of Authorized Officer ¹⁰

| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) | | |
|--|---|------------------------------------|
| Category * | Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷ | Relevant to Claim No ¹⁸ |
| | line 11; page 11, line 25 --- | |
| A | Abstr. Bull. Inst. Paper Chem. Vol. 45, No.1, July 1974, Appleton, WI (US), O. Huber et al.: "A new fully synthetic pigment for paper manufacture and finishing", see abstract 381, Wochbl. Papierfabr. 101, No. 20, 788-92, October 1973 --- | 1-7 |
| A | WO, A, 81/03397 (DEXTER), 26 November 1981, see claims 1-9; page 7, lines 8-24; pages 12-14 --- | 1-3,5,11,12 |
| A | DE, A, 2753651 (K. HOLBEK), 8 June 1978 --- | |
| A | DE, B, 1210112 (JOHNS-MANVILLE), 3 February 1966 --- | |
| A | DE, B, 1137299 (PITTSBURGH PLATE GLASS), 27 September 1962 --- | |
| A | US, A, 2919222 (G.E. HALL Jr.), 29 December 1959 --- | |
| A | GB, A, 732733 (H.I. THOMPSON), 29 June 1955 ----- | |

Th
pa
se
PaTh
pa
inPa
ci

DE

--
DE
--
GE
--
EF--
GE
--
DE--
EF
--
WO
--
D-
D
-
D
-
U
-
F
S

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 83/00227 (SA 6332)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/03/84

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|---|--|
| DE-A- 2162920 | 28/06/73 | NL-A- 7216143 FR-A- 2163451 BE-A- 791644 JP-A- 48067325 | 19/06/73 27/07/73 21/05/73 14/09/73 |
| DE-A- 2256886 | 12/06/74 | None | |
| GB-A- 1385810 | 26/02/75 | None | |
| EP-A- 0002468 | 27/06/79 | WO-A- 7900336 SE-B- 422047 SE-A- 7713682 | 14/06/79 15/02/82 03/06/79 |
| GB-A- 1585490 | 04/03/81 | None | |
| DE-A- 2829692 | 18/01/79 | GB-A- 2001041 US-A- 4234380 AT-B- 365248 CA-A- 1117273 SE-B- 414397 SE-A- 7707999 | 24/01/79 18/11/80 28/12/81 02/02/82 28/07/80 09/01/79 |
| FR-A- 2516529 | 20/05/83 | DE-A- 3242332 | 01/06/83 |
| WO-A- 8103397 | 26/11/81 | BE-A- 888774 EP-A- 0051599 | 12/11/81 19/05/82 |
| DE-A- 2753651 | 08/06/78 | NL-A- 7713424 FR-A- 2377883 BE-A- 861518 JP-A- 53094605 GB-A- 1597369 CA-A- 1113661 SE-A- 7713454 | 06/06/78 18/08/78 05/06/78 18/08/78 09/09/81 08/12/81 04/06/78 |
| DE-B- 1210112 | | None | |
| DE-B- 1137299 | | None | |
| US-A- 2919222 | | None | |

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/DE 83/00227 (SA 6332

GB-A- 732733

US-A- 2730475

US-A- 2635390

For more details about this annex :
 see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. K

Na

In

II. I

Klas

In

III.

A

X

X

X

X

X

X

IV. ✓

Da

Int

Form

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 83/00227

I. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben)³

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl.³: D 21 H 3/78; D 21 H 5/18

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

| Recherchierter Mindestprüfstoff ⁴ | |
|--|------------------------|
| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
| Int.Kl. ³ | C 09 C; D 21 H |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵ | |

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁶

| Art ⁷ | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ¹⁷ | Betr. Anspruch Nr. ¹⁸ |
|------------------|--|----------------------------------|
| X | DE, A, 2162920 (HEBEL GASBETONWERK) 28. Juni 1973, siehe Ansprüche 1,2; Seite 6, erster Absatz | 1-10 |
| X | DE, A, 2256886 (HEBEL GASBETONWERK) 12. Juni 1974, siehe Anspruch 1; Seite 8, letzter Absatz; Seite 9, erster Absatz | 1-10 |
| X | GB, A, 1385810 (REIMBOLD & STRICK) 26. Februar 1975, siehe das ganze Dokument | 1-7 |
| X | EP, A, 0002468 (INTONG) 27. Juni 1979, siehe Ansprüche 1-21, 24; Seite 12 | 1-7 |
| X | GB, A, 1585490 (TURNER & NEWELL) 4. März 1981, siehe das ganze Dokument | 1-3 |
| X | DE, A, 2829692 (ADVANCED MINERAL RESERACH) 18. Januar 1979, siehe das ganze Dokument (In der Anmeldung erwähnt) | 1-3,8-10 |

¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁵:^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche²

6. März 1984

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts²

23 MARS 1984

Internationale Recherchenbehörde¹

Europäisches Patentamt

Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten¹

G.L.M. KRUYDENBERG

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)

| Art* | ennzeichnung der Verö fen l chung * soweit erf. rderlich nter Angabe der maßgeb i hen Teile 17 | Bet Anspruch Nr 18 |
|------|---|--------------------|
| P,X | FR, A, 2516529 (F. CLEMENTI u.a.) 20. Mai 1983, siehe Ansprüche 1,12; Beispiel 1; Seite 10, Zeile 11 - Seite 11, Zeile 25 -- | 1 |
| A | Abstr.Bull.Inst.Paper Chem. Band 45, Nr. 1, Juli 1974, Appleton, Wi (US) O. Huber u.a.: "A new fully synthetic pigment for paper manufacture and finishing", siehe Zusammenfassung 381, Wochbl.Papierfabr.101, Nr. 20, 788-92, 31. Oktober 1973, -- | 1-7 |
| A | WO, A, 81/03397 (DEXTER) 26. November 1981, siehe Ansprüche 1-9; Seite 7, Zeilen 8-24; Seiten 12-14 -- | 1-3,5,11,12 |
| A | DE, A, 2753651 (K. HOLBEK) 8. Juni 1978 | |
| A | DE, B, 1210112 (JOHNS-MANVILLE) 3. Februar 1966 | |
| A | DE, B, 1137299 (PITTSBURGH PLATE GLASS) 27. September 1962 | |
| A | US, A, 2919222 (G.E. HALL Jr.) 29. Dezember 1959 | |
| A | GB, A, 732733 (H.I. THOMPSON) 29. Juni 1955 ----- | |

In
de
fü
Far
EuDi
ohIm
ri
Pa

DE

DE

GB

EP

GB

DE

FR

WO

DE

DE

DE

US

Fü

si

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 83/00227 (SA 6332)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 14/03/84

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| DE-A- 2162920 | 28/06/73 | NL-A- 7216143 | 19/06/73 |
| | | FR-A- 2163451 | 27/07/73 |
| | | BE-A- 791644 | 21/05/73 |
| | | JP-A- 48067325 | 14/09/73 |
| DE-A- 2256886 | 12/06/74 | Keine | |
| GB-A- 1385810 | 26/02/75 | Keine | |
| EP-A- 0002468 | 27/06/79 | WO-A- 7900336 | 14/06/79 |
| | | SE-B- 422047 | 15/02/82 |
| | | SE-A- 7713682 | 03/06/79 |
| GB-A- 1585490 | 04/03/81 | Keine | |
| DE-A- 2829692 | 18/01/79 | GB-A- 2001041 | 24/01/79 |
| | | US-A- 4234380 | 18/11/80 |
| | | AT-B- 365248 | 28/12/81 |
| | | CA-A- 1117273 | 02/02/82 |
| | | SE-B- 414397 | 28/07/80 |
| | | SE-A- 7707999 | 09/01/79 |
| FR-A- 2516529 | 20/05/83 | DE-A- 3242332 | 01/06/83 |
| WO-A- 8103397 | 26/11/81 | BE-A- 888774 | 12/11/81 |
| | | EP-A- 0051599 | 19/05/82 |
| DE-A- 2753651 | 08/06/78 | NL-A- 7713424 | 06/06/78 |
| | | FR-A- 2377883 | 18/08/78 |
| | | BE-A- 861518 | 05/06/78 |
| | | JP-A- 53094605 | 18/08/78 |
| | | GB-A- 1597369 | 09/09/81 |
| | | CA-A- 1113661 | 08/12/81 |
| | | SE-A- 7713454 | 04/06/78 |
| DE-B- 1210112 | | Keine | |
| DE-B- 1137299 | | Keine | |
| US-A- 2919222 | | Keine | |

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts Nr. 12/82

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/ DE 83/00227 (SA 6332)

GB-A- 732733

US-A- 2730475

US-A- 2635390

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82